Peridérivate des Naphtalins.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Basel

von

Emil Stülcken

aus Lübeck.

Kiel 1906.

Druck von H. Fiencke.

Peridérivate des Naphtalins.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Basel

von

Emil Stülcken

aus Lübeck.

ACAD. LUDB. BAT. BIBL.

Kiel 1906.

Druck von H. Fiencke.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Dr. Nietzki und Rupe.

Prof. Dr. Karl Von der Mühll,
Dekan.

Basel, den 30. Novembər 1905.

Meinen treuen Eltern

und

meiner tapferen Braut

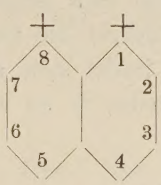
in dankbarer Liebe.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546418_0072

Einleitung.

Unter den Biderivaten des Naphtalins beanspruchen diejenigen ein besonderes Interesse, bei welchen die Substituenten die 1,8- oder Peristellung



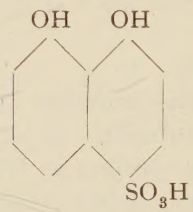
zu einander einnehmen.

War man auch anfangs geneigt, diese Körper als Metaderivate aufzufassen, so stellte es sich doch bei näherer Untersuchung geeigneter Objekte heraus, daß das die beiden Substitutionsstellen trennende Kohlenstoffatom so gut wie jede Bedeutung im Naphtalinkern eingebüßt hatte, so daß in den allermeisten Fällen die entstandenen Periderivate wahren Orthoderivaten glichen. Man könnte von einem indirekten Einfluß jenes Kohlenstoffatoms nur insofern sprechen, als seine Anwesenheit die Bildung heterozyklischer Ringe, wie sie besonders die Orthodiamine schließen, unmöglich machte, aber freilich auch nur dann, wenn die Bildung eines Siebenrings in Frage stand. Indessen ist das Vorhandensein eines solchen siebengliedrigen Ringes bei einem Derivat des Perinaphtylendiamins auch schon mit aller Sicherheit nachgewiesen worden, wovon später die Rede sein wird.

Von den bisher bekannten Bi- resp. Polyderivaten des Naphtalins mit gleichen Substituenten in 1 und 8 seien folgende wichtigere erwähnt:

1,8 - Naphtylendiamin[1])
1,8 - Dioxynaphtalin[2])
1,8 - Naphtochinon[3])
1,8 - Dinitronaphtalin[4])
1,8 - Naphtalsäure[5])
1,8-(β)Trinitronaphtalin[6])
1,8-(β)Tetranitronaphtalin[7])
1,8-(β)Triaminonaphtalin[8])
1,8-(β)Tetraminonaphtalin[9])

Interessant sind die vom 1,8-Dioxynaphtalin sich ableitenden Sulfosäuren, weil sie einen Beweis liefern für die Ähnlichkeit der Ortho- und Peristellung. Die bei den 1,2-Dioxynaphtalinsulfosäuren sich zeigende Verwandtschaft zu den Metallbeizen, die durch die Orthostellung der beiden Hydroxyle bedingt ist, findet sich auch bei den Peridioxynaphtalinsulfosäuren wieder,[10]) so bei der Dioxynaphtalinsulfosäure S



[1]) de Aguiar, Ber. 7,309. Ekstrand, Ber. 20,1353. H. Erdmann, Ann. 247,363.

[2]) H. Erdmann, Ann. 247,357. Meldola und Hyghes, Journ. of the amer. ch. soc, 57,632.

[3]) Meldola und Hughes, wie unter 2 angegeben.

[4]) Beilstein und Kurbatow, Ann. 202,219. Darmstädter und Wichelhaus, Ann. 152,301. Ekstrand, Journ. pr. [2] 38,162.

[5]) Behr und Dorp, Ann. 172,266. Bamberger und Philip, Ann. 240,180.

[6]) de Aguiar, Ber. 5,375. Laurent, Ann. 41,98.

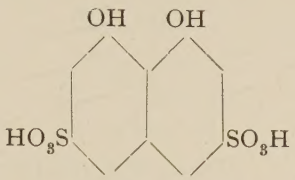
[7]) de Aguiar und Lautemann, Bull. de la soc. chim. 3,261.

[8]) Die Vorigen, ebendort 3,263.

[9]) Die Vorigen, ebendort 3,267.

[10]) Nietzki, Chemie d. org. Farbst., 3. Aufl. S. 65 und 66.

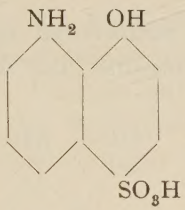
und bei der Chromotropsäure



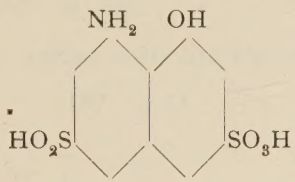
welche wegen ihres hohen Egalisationsvermögens als Ersatz für Säurefuchsin Verwendung finden.

Von Bi- resp. Polyderivaten des Naphtalins mit ungleichen Substituenten in 1 und 8 seien noch erwähnt:

1,8-Aminonaphtol, über das unlängst Gageur[1]) eine größere Arbeit veröffentlichte, mit den Sulfosäuren Aminonaphtolsulfosäure S



und Aminonaphtoldisulfosäure H



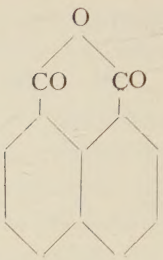
und schließlich noch eine Reihe durch ihre Neigung zur Ringbildung unter Anhydrisierung ausgezeichneter Perideriv ate:

1,8-Naphtalsäure mit ihrem Anhydrid[2])

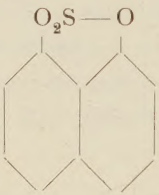
---

[1]) R. Gageur, Dissert. Basel 1904.

[2]) Behr und Dorp, Ann. 172,266. Bamberger und Philip; Ann. 240,180.

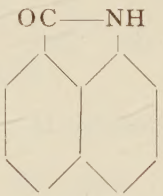


1,8-Naphtolsulfosäure, die Schöllkopfsche Säure[1]), deren Anhydrid, das sogen. Sulton

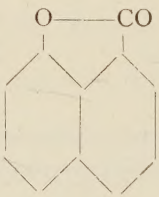


im Gegensatz zu den Sulfosäuren unzersetzt flüchtig ist;

1,8-Aminonaphtoesäure[2]) mit dem Lactam, dem sogen. Naphtostyril[3])

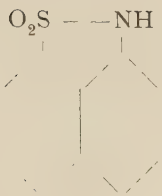


1,8-Oxynaphtoesäure[4]) mit dem Lacton

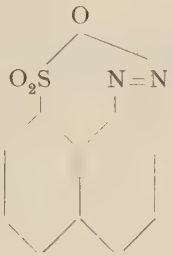


1,8-Aminosulfosäure[5]) mit dem Sultam

[1]) H. Erdmann, Ann. 247,344. Schultz, B. 20,3162. D. R. P. 40571.
[2]) Ekstrand, Journ. pr. [2] 38,159.
[3]) Ekstrand, J. pr. [2] 42,295.
[4]) Ekstrand, J. pr. [2] 38,278.
[5]) H. Erdmann, Ann. 247, 318; 275, 274.



und die 1,8-Diazonaphtalinsulfosäure[1])



Die wenigen über 1,8-Naphtylendiamin bisher veröffentlichten Arbeiten beschäftigen sich fast ausschließlich mit der Darstellung des Diamins selber. Durch das Entgegenkommen der Höchster Farbwerke gelangte ich in den Besitz der für meine Untersuchungen nötigen Mengen dieses Körpers.

---

[1]) H. Erdmann, Ann. 247,331.

Theoretischer Teil.

Das 1,8- oder Perinaphtylendiamin wurde zuerst im Jahre 1874 von de Aguiar[1]) in Lissabon durch Reduktion von 1,8-Dinitronaphtalin mittelst Jodphosphor und Wasser dargestellt.

13 Jahre später, 1887, erhielt Ekstrand[2]) diesen Körper durch Reduktion der 1,8-Dinitro-α-Naphtoësäure, und zwar unter Anwendung energischer Reduktionsmittel, wie Zinnchlorür und Salzsäure, wobei die Karboxylgruppe eliminiert wurde.

Ein Jahr später veröffentlichte H. Erdmann seine interessante Arbeit über die Konstitution der isomeren Naphtalinderivate[3]), worin er die Darstellung des Peridiamins nach zwei Methoden beschreibt. Das eine Mal ging er aus vom 1,8-Dinitronaphtalin, indem er eine heiße alkoholische Lösung desselben mit Zinngranalien und konzentrierter Salzsäure erhitzte[4]). Das andere Mal verarbeitete er das 1,8-Dioxynaphtalin nach einer kurz vorher von Ewer und Pick zum Patent angemeldeten Methode[5]): Er erhitzte den Dioxykörper mit zehn Teilen käuflicher Ammoniaklösung im Druckgefäß anfänglich auf 150—180°, schließlich auf 250—300°[4]).

---

[1]) B. 7,309.
[2]) B. 20,1353.
[3]) Ann. 247,306—380.
[4]) Ann. 247,363.
[5]) Pat. Anmeld. No. 50595, E. 2093 III.

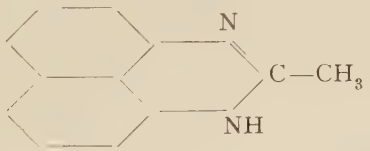
Im Jahre 1897 endlich griffen R. Meyer und W. Müller[1]) auf die erste von de Aguiar angegebene Darstellungsweise zurück und legten die Versuchsbedingungen, die von dem Letzteren wenig scharf präzisiert waren, fest. Die so von ihnen verbesserte Methode, mit der sie zu guten und sicheren Ausbeuten gelangten, geben sie folgendermaßen an.

2 g 1,8-Dinitronaphtalin werden mit 20 g Phosphortrijodid gemischt und mit 16 cm^3 Wasser versetzt. Nach beendeter Reduktion fügt man noch 25 cm^3 Wasser hinzu, kocht auf und filtriert heiß. Aus dem jodwasserstoffsauren Salz wird mit Alkalien die Base in Freiheit gesetzt.

Das aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Perinaphtylendiamin bildet rötlichweise Nadeln, welche bei 66,5° schmelzen.

Das mir von den Höchster Farbwerken für meine Untersuchungen zur Verfügung gestellte Produkt habe ich für die meisten Versuche durch Destillation im Vakuum gereinigt. Das dabei übergehende hellgelbe Öl erstarrte in der Vorlage zu Krystallen von blaßgelber Farbe, die scharf bei 66,5° schmolzen und sich bei sorgfältiger Aufbewahrung längere Zeit unverfärbt hielten.

Die Darstellung eines Diacetylproduktes in zur Weiterverarbeitung auch nur einigermaßen genügenden Mengen gelang trotz mannigfacher Abänderungen der Methode nicht, da sich in allen Fällen fast quantitativ das μ-Methyl-1,8-Naphtimidazol

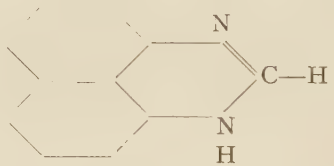


bildete. Die in der Litteratur über die Darstellung von Diacetylverbindungen der Orthodiamine in der Benzol- und

[6]) B. 30,775.

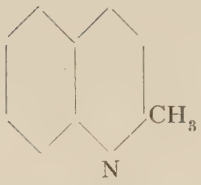
Naphtalinreihe gemachten Angaben führten hier alle zur Bildung der Anhydrobase. So giebt Ladenburg[1]) an, daß er beim Kochen von 4-Nitro-1,2-Phenylendiamin mit Essigsäureanhydrid unter gewöhnlichem Druck zu einem Diacetylderivat gelangte, während Heim[2]) die entsprechende Anhydrobase erhielt, als er die beiden Agentien im Rohr bei 190° auf einander einwirken ließ. Bistrzycki und Ulffers[3]) fanden, daß sich allgemein Diacyldiamine bilden, wenn man 1 Molekel des Diamins mit mindestens 3—4 Molekeln des Säureanhydrids einige Minuten lang erhitzt, wobei die flüssigen Anhydride als solche, die festen in Benzol gelöst zur Verwendung kommen sollen. Sie stellten unter anderm auf diese Weise das Diacetyl-1,2-Naphtylendiamin dar. Lawson[4]) gelangte zu demselben Körper, indem er das salzsaure Salz des Diamins mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Eisessig kochte. Friedländer und Zakrzewski[5]) endlich stellten das Diacetylderivat des 2,3-Naphtylendiamins dar durch Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid, wogegen sie bei mehrstündigem Kochen mit Eisessig eine Anhydrobase bekamen.

Auch das Diformylperinaphtylendiamin bildete sich bei allen Versuchen nur in sehr geringer Menge neben dem 1,8-Naphtimidazol

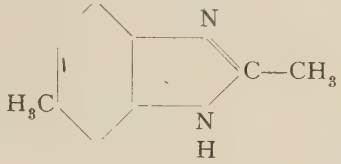


Die zuerst von Doebner und v. Miller[6]) bei ihrem α-Methylchinolin oder Chinaldin

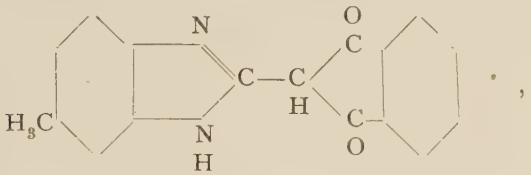
[1]) Ber. 17,150.
[2]) Ber. 21,2307.
[3]) Ber. 23,1879.
[4]) Ber. 18,801.
[5]) Ber. 27,761.
[6]) Ber. 16,2602.



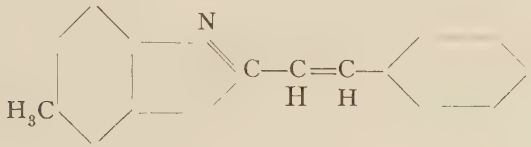
entdeckte Beweglichkeit der Methylwasserstoffe wurde von Bamberger auch bei dem von ihm dargestellten μ-m-Dimethylbenzimidazol



konstatiert[1]). Er erhielt daraus mit Phtalsäureanhydrid das Phtalon



mit Benzaldehyd das m-Methyl-μ-Benzylidenmethylbenzimidazol

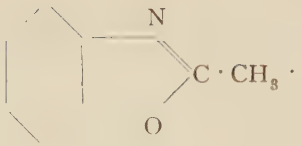


Neuerdings wurde diese Labilität der Methylwasserstoffe in Seitenketten heterozyklischer Ringe von Rupe und seinen Schülern weiterstudiert und gefunden, daß diese Eigenschaft auch dem μ-Methyloxazol[2])

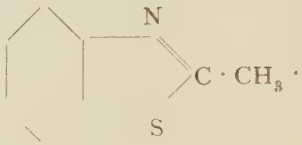
---

[1]) Ann. 273,315.

[2]) W. Urech, Dissertation, Basel 1904.

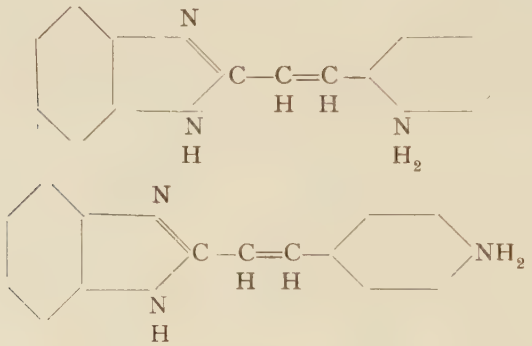


und dem μ-Methylthiazol[1])



zukommt.

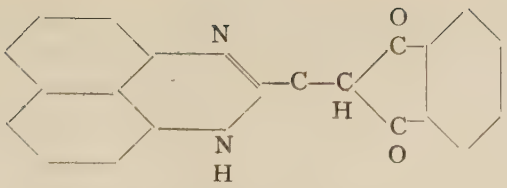
Rupe und Porai-Koschitz[2]) machten die wichtige Entdeckung, daß die von ihnen dargestellten o- und p-Amidobenzyliden-μ-Methylbenzimidazole



in Form ihrer Salze kräftige Farbstoffe sind, und sie erteilten der damit erschlossenen neuen Reihe den Namen „Methinammoniumfarbstoffe".

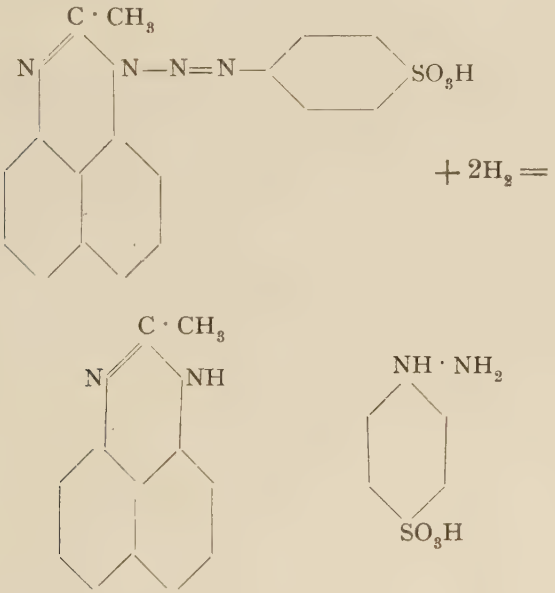
Noelting erhielt durch Zusammenschmelzen von μ-Methyl-1,8-Naphtimidazol mit Phtalsäureanhydrid einen gelben Farbstoff[3]), in dem er das Phtalon

[1]) Rupe und Bunke, noch unveröffentlichte Arbeit.
[2]) Zeitschr. f. Farb. und Text. Chem. 1903 (II) 23,450.
[3]) Chem. Zeitg. 26. 5. 1/1.



vermutet, das er aber nicht näher untersucht hat. In vorliegendem Falle gelingt es indessen, wie zahlreiche Versuche ergeben haben, nicht, aus der Anhydrobase und o- oder p-Nitrobenzaldehyd ein Kondensationsprodukt zu erhalten.

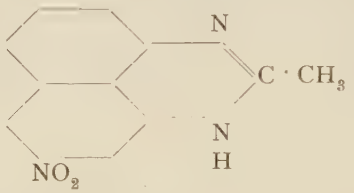
Mit Diazobenzolsulfosäure bilden 1,8-Naphtimidazol und μ-Methyl-1,8-Naphtimidazol rote Diazoamidokörper, die sich durch relativ große Beständigkeit vor den sonst so labilen Diazoamidokörpern der Naphtalinreihe auszeichnen. Mit Zinn und Salzsäure oder Zink und Schwefelsäure werden sie leicht gespalten in die ursprüngliche sekundäre Base und Hydrazinsulfosäure



Durch den Eintritt einer Nitrogruppe ins Molekül des μ-Methyl-1,8-Naphtimidazols wird der basische Charakter desselben sogut wie beseitigt Nur die Löslichkeit in konzen-

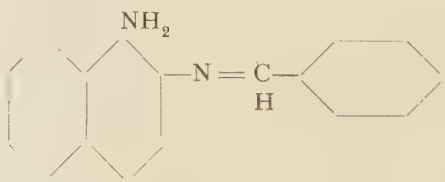
trierten wässerigen Säuren läßt erkennen, daß wir es hier mit einer Substanz zu tun haben welche ganz schwach basische Eigenschaften besitzt. Demgegenüber deutet die glatte Löslichkeit in Alkali, ja sogar in Alkalikarbonat, auf einen Körper von deutlich ausgeprägter Säurenatur hin.

Da O. Fischer und W. Hess kürzlich feststellten[1]), daß beim Nitrieren des Benzimidazols und des μ-Methylbenzimidazols die Nitrogruppe stets in Metastellung zum Stickstoffring eintritt, so darf ich diese Stellung, solange der Konstitutionsbeweis durch Aufspaltung des Ringes mittelst erschöpfender Methylierung nicht geführt ist, wohl auch dem von mir dargestellten Nitro-μ-Methyl-1,8-Naphtimidazol zuschreiben



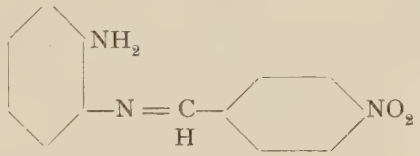
Mit p- (und m-) Nitrobenzaldehyd kondensiert sich das Perinaphtylendiamin äußerst leicht schon in der Kälte. Dabei ist es gleichgiltig, ob man molekulare Mengen der beiden Komponenten oder einen erheblichen Überschuß an Nitrobenzaldehyd anwendet.

Hinsberg und Koller[2]) stellten aus 1 Molekel 1,2-Naphtylendiamin und 1 Molekel Benzaldehyd, die in kalten alkoholischen Lösungen auf einander einwirkten, ein Benzyliden-o-naphtylendiamin dar

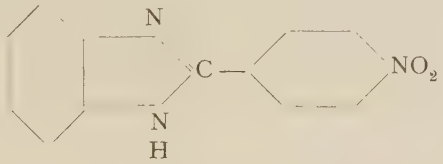


[1]) Ber. 36,3967.
[2]) Ber. 29,1497.

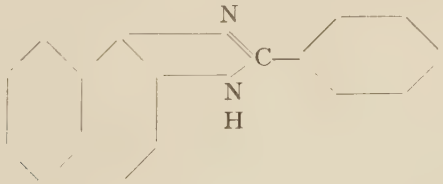
welches im Gegensatz zu dem von Hinsberg und Funcke[1]) früher erhaltenen p-Nitrobenzyliden-o-phenylendiamin



recht beständig war. Während es leicht gelang, letztgenanntem Körper entweder durch zehnstündiges Kochen seiner alkoholischen Lösung oder durch kurzes Erwärmen mit Eisessig zwei Atome Wasserstoff zu entziehen und ihn in eine Anhydrobase, das p-Nitrobenzenylphenylenamidin



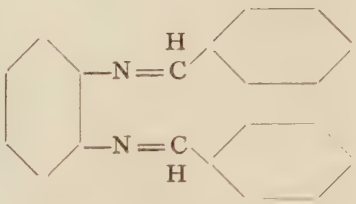
überzuführen, setzte das Benzyliden-o-naphtylendiamin derartigen Oxydationsversuchen erhebliche Schwierigkeiten entgegen. So veränderte es sich beim Durchleiten von Luft durch seine siedende alkoholische Lösung nicht und wurde auch von schwachen Oxydationsmitteln, wie Chloranil, in alkoholischer Lösung nicht oder nur langsam angegriffen. Schließlich gelang es Hinsberg und Koller, dies Monobenzylidenprodukt durch Erwärmen mit alkalischem Brom in das Phenylnaphtimidazol



zu verwandeln. Ein Dibenzylidenprodukt des 1,2-Naphtylendiamins, wie sie es beim o-Phenylendiamin durch Einwirkung

[1]) Ber. 27,2187.

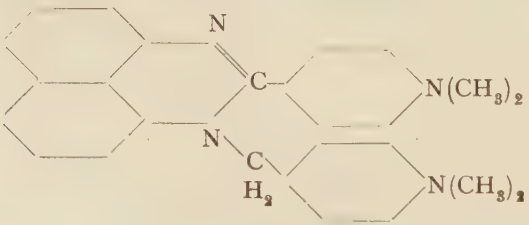
von 1 Molekel Diamin auf 2 Molekel p-Nitrobenzaldehyd erhalten hatten



vermochten sie nicht zu isolieren.

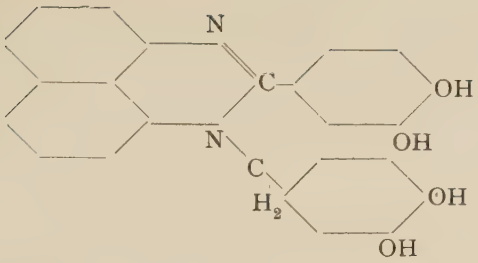
Auch mir gelang dies nicht, da sich, wie oben erwähnt, selbst bei Anwendung eines größeren Überschusses an p-Nitrobenzaldehyd immer ein, mit dem durch Einwirkung von gleichen Molekeln erhaltenen Produkte identischer Körper bildete. Indessen kann dieser Körper kein wahres Benzylidenprodukt sein, da er nicht, wie diese Substanzen alle, durch Erwärmen mit verdünnten Säuren in seine Komponenten gespalten wurde; selbst nach fünf Minuten langem Kochen damit war keine Veränderung wahrzunehmen.

Noelting sprach in seiner Notiz über das salzsaure μ-Methyl-1,8-Naphtimidazol[1]) die Ansicht aus, daß die bei Einwirkung von 1 Molekel Peridiamin auf 2 Molekel Dimethyl-p-aminobenzaldehyd oder Protocatechualdehyd in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas Salzsäure erhaltenen Substanzen zweifellos als das Dimethylamino- und das Dioxyderivat einer Ladenburgschen Aldehydinbase



und

[1]) Chem. Zeitg. 26. 5. 1/1.



aufzufassen seien.

Eine derartige Formel kann ich für das von mir dargestellte Einwirkungsprodukt von 1 Molekel Peridiamin auf 1 Molekel Nitrobenzaldehyd nicht acceptieren, da erstens, wenn wirklich eine Aldehydinbildung stattgefunden haben würde, aus der alkoholischen Mutterlauge die Hälfte des Peridiamins unverbraucht sich hätte zurückgewinnen lassen müssen, was nicht der Fall war, und zweitens die gefundenen Analysenzahlen erheblich von den für das Aldehydinprodukt berechneten Werten abweichen.

Berechnet für das Aldehydinprodukt:		Gefunden:	
C	67,92%	70,01%;	69,89%
H	3,77 „	4,68 „	4,64 „
N	13,21 „	14,56%.	

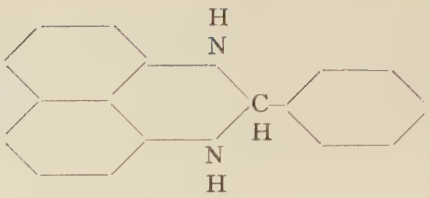
Näher würden den gefundenen Zahlen schon die für eine Anhydrobase, das p-Nitrobenzenyl-1,8-naphtylenamidin, berechneten kommen:

Berechnet für eine Anhydrobase:

C	70,59%
H	3,81 „
N	14,53 „ ;

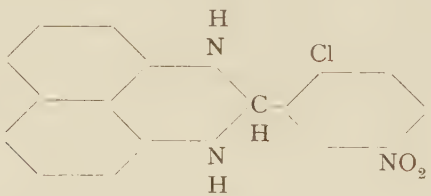
doch ist die Bildung eines solchen Produktes, das, wie oben erwähnt wurde, einer garnicht so gelinden Oxydation seine Entstehung verdanken würde, bei den milden Reaktionsbedingungen, unter welchen die Kondensation erfolgte, ganz ausgeschlossen.

Ich muß deshalb dem von mir dargestellten Körper folgende symmetrische Konstitution erteilen



wofür in der Reihe der Orthodiamine kein Analogon zu finden ist. Er wäre wohl am passendsten als p-Nitrobenzyliden-1,8-naphtylendiimin zu bezeichnen.

Eine entsprechende Formel kommt auch einem durch Erhitzen von gleichen Molekeln o-Chlor-m-nitrobenzaldehyd und Peridiamin in Alkohol unter Zusatz von Natriumacetat gewonnenen Kondensationsprodukte zu. Dasselbe bildete sich nämlich auch aus den beiden Komponenten ohne Zusatzt von Natriumacetat in der Kälte und muß, da es mit verdünnten Säuren nicht spaltbar ist, so konstituiert sein:

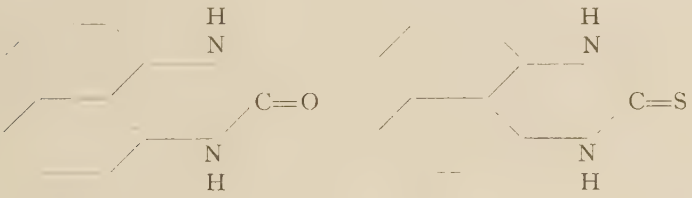


Unternommen war diese Kondensation ursprünglich, weil ihr Verlauf Aufschluß geben mußte, ob bei Gegenwart von Natriumacetat in der Wärme das Cloratom oder der Aldehydsauerstoff rascher mit den Amidogruppen in Reaktion trat; bei gleich großer Reaktionsfähigkeit war die Bildung eines Achtrings nicht ausgeschlossen. Der Körper erwies sich indessen als chlorhaltig, und damit war die größere Labilität des Aldehydsauerstoffs klargelegt. Durch den Austritt des Letzteren vermochte das Chloratom, das solange infolge des negativen Charakters der benachbarten Gruppe leicht beweglich war, festeren Fuß im Molekül zu fassen.

Mit 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol bildet das Peridiamin, wenn alkoholische Lösungen molekularer Mengen zusammengegossen werden, sehr leicht ein schönkrystallisierendes Additionsprodukt. Die Bildung analoger Körper stellten

Hepp[1]) und vor kurzem Brunn[2]) fest. Ersterer beschreibt ein aus Dimethylanilin und Dinitrotolnol erhaltenes Produkt, Letzterer solche bei Einwirkung von 2,4,5-Trichlor-3,6-dinitrotolnol auf Dimethylanilin, β-Naphtylamin und p-Toluidin gewonnene Substanzen. Doch waren die so von Brunn erhaltenen Körper, die er aus Benzollösungen der Komponenten gewann, weniger beständig als das vorliegende, da sie bereits auf Zusatz von Alkohol oder verdünnter Salzsäure in die ursprünglichen Bestandteile zerfielen. Das von mir dargestellte Additionsprodukt bildete dagegen, da nur einmalige Anlagerung des Chlordinitrokörpers stattgefunden hatte und somit auf jeden Fall noch eine freie Amidogruppe vorhanden sein mußte, in der Kälte mit etwa 25 prozentiger Salzsäure behandelt, ein Chlorhydrat, aus dem sich mit Soda oder Ammoniak die Base vom Schmelzpunht 94° zurückgewinnen ließ. Eine Spaltung in die Komponenten trat hier erst beim Erwärmen mit Säuren ein.

Mit Phosgen und Schwelkohlenstoff reagiert das Perinaphthylendiamin unter Bildung eines zyklischen Harn- resp. Sulfoharnstoffs

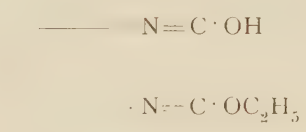


schön krystallisierenden Substanzen, die sich durch ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure unterscheiden lassen. Der Harnstoff geht darin mit gelber Farbe, welche beim Stehen, rascher beim Erwärmen wieder verschwindet, in Lösung; der Sulfoharnstoff löst sich in der Säure gleichfalls mit gelber Farbe, aber diese verliert sich auch nach längerem Stehen oder beim Erwärmen nicht.

[1]) Ann. 215,369.
[2]) G. Brunn, Dissertation Basel 1903.

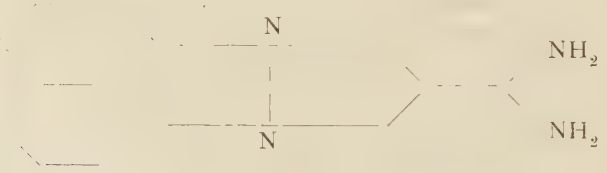
Zahlreiche Versuche, durch Kondensation des Peridiamins mit Benzil zu einem Naphtophenazin, durch Kondensation mit Phenanthrenchinon zu einem Phenanthronaphtazin zu gelangen, haben mich ebensowenig wie seiner Zeit Hinsberg[1]) zum Ziele geführt. Diese für Orthodiamine so typischen Reaktionen, die auf der Bildung von Sechsringen beruhen, scheiterten offenbar beim 1,8-Naphtylendiamin daran, daß hier die Bildung eines Siebenrings in Frage stand.

Daß aber in dem von de Aguiar[2]) durch Einwirkung von Oxaläther auf Peridiamin dargestellten Dioxynaphtochinoxalinaethylaether



ein Siebenring vorliegt, steht nach den exakten Untersuchungen von R. Meyer und W. Müller[3]) über diesen Körper außer allem Zweifel. Man kann also nicht, wie Hinsberg[4]) es tut, von einer gänzlich fehlenden Tendenz des Peridiamins zur Siebenringbildung sprechen.

Bei der Oxydation des Peridiamins mit Eisenchlorid bildet sich, wie auch de Aguiar schon festgestellt hat, ein kastanienbrauner Niederschlag. Hieraus ließ sich ein Diaminonaphtazin, das aus einem Achtring aufgebaut sein müßte

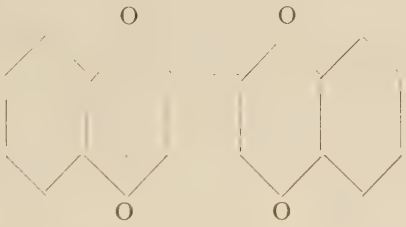


nicht isolieren.

[1]) Ber. 22,861.
[2]) Ber. 7,313.
[3]) Ber. 30,775.
[4]) Ber. 22,861.

Weitere Oxydationsversuche des Diamins mit Natriumbichromat, Kaliumpermanganat und Wasserstoffsuperoxyd in saurer, mit Luft in alkalischer Lösung hatten ebensowenig Erfolg. In einer alkalischen, schwach erwärmten, mit Luft durchsaugten Aufschlemmung des Diamins ließ sich auch bei 24 stündiger Einwirkung Abspaltung von Ammoniak nicht nachweisen.

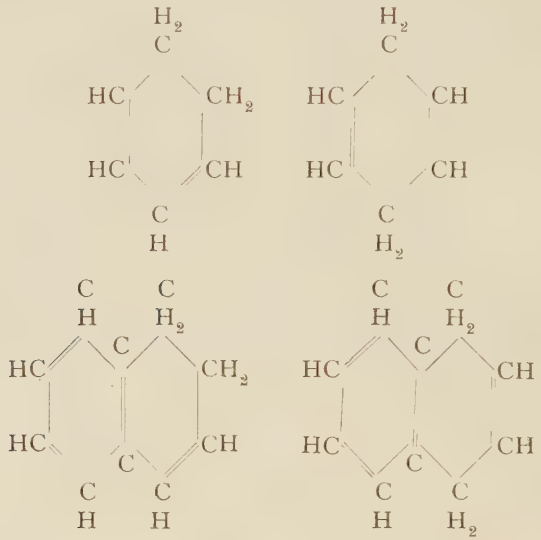
Im Jahre 1890 beschrieben Meldola und Hughes ein 1,8- oder γ-Naphtochinon[1]), das sie als Nebenprodukt bei Behandlung von Dibrom-α-Naphtol mit rauchender Salpetersäure erhalten hatten. Sie stellten daraus durch Reduktion ein Dioxynaphtalin her, das keinen Schmelzpunkt, sondern bei 205° eine Schwärzung erkennen ließ, und aus diesem ein Diacetylderivat vom Schmelzpunkt 226—227°. Diese beiden Körper unterschieden sich in ihren Schmelzpunkten auffallend von denen, welche H. Erdmann für das von ihm im Jahre 1888 dargestellte 1,8-Dioxynaphtalin, Schmelzpunkt 140°, und dessen Diacetylprodukt, Schmelzpunkt 147—148°[2]), gefunden hatte. Dieser Umstand bewog auch Liebermann und Schlossberg[3]) im Jahre 1899, das Perichinon von Meldola und Hughes einer genaueren Prüfung zu unterziehen, und sie konstatierten, daß diese Forscher in Wirklichkeit ein Bi-α-Naphtochinon



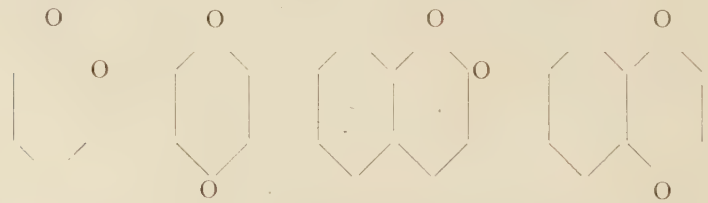
in Händen gehabt hatten, was Meldola kurz darauf auch bestätigte[4]).

[1]) Journ. of the. amer. chem. soc. 57,632.
[2]) Ann. 247,357.
[3]) Ber. 32,456.
[4]) Ber. 32,868.

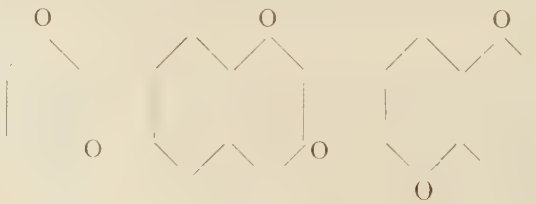
Nach der wohl heute allgemein angenommenen Fittig-Nietzkischen Anschauung über die Konstitution der Benzo- und Naphtochinone, die man also unter Zugrundelegung der Kékuléschen Benzol- resp. der Erlenmeyerschen Naphtalinformel von einem zweimal hydrierten Benzol resp. einem in demselben Kern zweimal hydrierten Naphtalin abgeleitet denkt, erscheint die Existenz eines Perinaphtochinons überhaupt unmöglich. Denn da hiernach nur folgende Dihydroprodukte

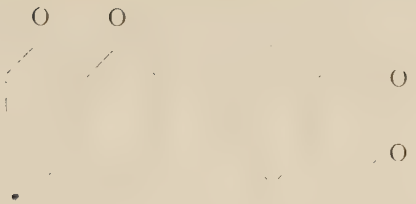


denkbar sind, können auch nur diese Chinone



existenzfähig sein. Alle übrigen Chinone, wie z. B.





würden das Vorhandensein drei- resp. fünfwertiger Kohlenstoffatome zur Voraussetzung haben. Die Reihe der hiernach existenzfähigen Chinone wurde erst vor ganz kurzer Zeit durch Willstätter und Pfannenstiel vervollständigt, indem es ihnen gelang, das bis dahin nur in einigen Derivaten bekannte Orthobenzochinon darzustellen[1]). Versuche, nach ihrer Methode (Oxydation der Dioxybenzole mit Silberoxyd) zu einem Metabenzochinon zu gelangen, führten diese beiden Forscher nicht zum Ziele[2]), und sie stellten weiter fest, daß nach ihrem Verfahren nur dann Chinone sich gewinnen lassen, wenn man gemäß der Ketonformel deren Bildung erwarten darf[2]).

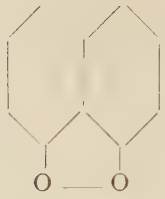
Zur Frage des Metabenzochinons sei hier auch noch kurz auf die schon einmal erwähnte wichtige Entdeckung Rupes und Porai-Koschtz'[3]) hingewiesen, daß unter den von ihnen durch Kondensation von α-Methylbenzimidazolen mit Nitrobenzaldehyden und darauf folgende Reduktion dargestellten Aminobenzyliden-α-methylbenzimidazolen in Form ihrer Salze nur die von Ortho- oder Paraaminen, niemals die von Metaaminen sich ableitenden Farbstoffcharakter zeigten, d. h, mit anderen Worten, nur diejenigen, welche man, wenigstens in Form ihrer Salze, nach dem Typus des Ortho- oder Benzochinons aufgebaut sich vorstellen kann.

Man könnte schließlich für das Perinaphtochinon auf die Graebesche Superoxydformel der Chinone zurückgreifen

[1]) Ber. 37,4744.

[2]) Privatmitteilung von Prof. Willstätter.

[3]) Zeitschr. f. Farb. und Text. Ch. 1903 (II), 23. 450. A. Porai-Koschitz, Dissertation, Basel 1905.



aber ein Chinon, das zur Not nach dieser Konstitutionsanschauung möglich, mit der Fittig-Nietzkischen Chinonformel aber nicht in Einklang zu bringen ist, muß nach den voraufgehenden Überlegungen als nicht existenzfähig betrachtet werden.

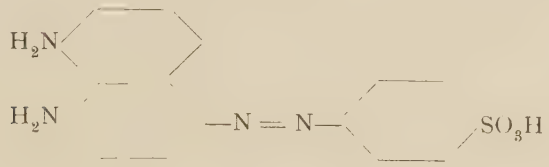
Ob in dem von Quincke dargestellten Nitronaphtochinon[1]), das er als Nebenprodukt beim Kochen von Acenaphten mit Salpetersäure erhielt und als Perinaphtochinon bezeichnete, wirklich ein solches vorgelegen hat, müßte erst durch genauere Untersuchung festgestellt werden. Jedenfalls wäre man, wenn thatsächlich einmal ein Perinaphtochinon dargestellt würde, gezwungen, diesem Chinon eine von den heute üblichen Konstitutionsanschauungen abweichende Formel zuzuweisen. Von den bisher aufgestellten Formeln käme hierfür wohl nur die von Armstrong-Baeyer vorgeschlagene, zentrische Benzolformel in Betracht, die man so

auf das Naphtalin und so

auf das Perinaphtochinon übertragen könnte. —

[1]) Ber. 20,1460.

Mit Diazobenzolsulfosäure läßt sich das Peridiamin zu einem Azofarbstoff von bordeaurotem Farbenton kuppeln, und zwar tritt nur eine Molekel des Diazokörpers ein

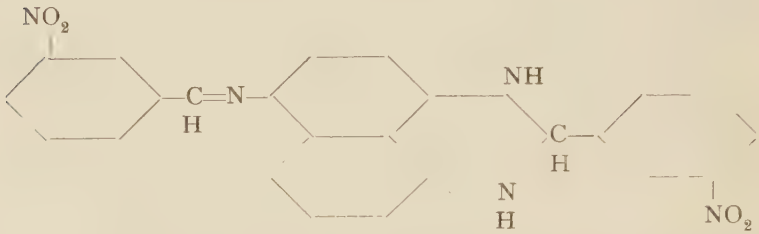


Durch Reduktion erhält man hieraus ein Triaminonaphtalin, in dem die neueingetretene Amidogruppe in normaler Weise die Parastellung einnimmt

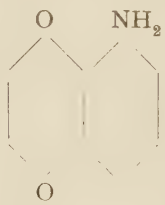
In diesem α-Triaminonaphtalin läßt sich durch Luftoxydation in alkalischer Lösung eine Amidogruppe als Ammoniak abspalten, was durch Titration des Ammoniaks nachgewiesen wurde. Aus welcher Stellung die Amidogruppe austritt, habe ich nicht näher untersucht; da aber das Diamin bei gleicher Behandlung kein Ammoniak abspaltete, so ist es wahrscheinlich, daß die in die Molekel neu eingetretene Amidogruppe die eliminierte ist.

Mit Ameisensäure bildet das Triamin leicht das 5-Formylamino-1,8-Naphtimidazol neben Spuren von Triformyltriaminonaphtalin

mit m-Nitrobenzaldehyd bildet es das 5-m-Nitrobenzyliden-1,8-m-Nitrobenzylidennaphtylendiimin



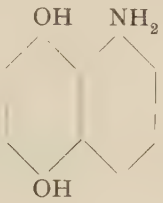
Der Konstitutionsbeweis für das Triaminonaphtalin wurde durch Oxydation desselben zu dem 1-Amino-5,8-Naphtochinon



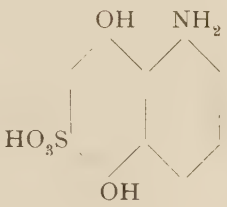
geführt. Die Ausbeute wurde hier allerdings infolge Bildung undefinierbarer Nebenprodukte erheblich heruntergedrückt, und erst nach sehr vielen und lange Zeit in Anspruch nehmenden Versuchen gelang es, die Ausbeute soweit zu erhöhen, daß die zur näheren Definition des neuen Aminonaphtochinons nötigen Derivate hergestellt werden konnten. Als Zwischenprodukt trat vorübergehend bei allen Oxydationsmethoden ein Körper auf, der sich mit stahlblauer Farbe in der Flüssigkeit löste; ich hoffte, in ihm des Aminonaphtochinondiimids als des ersten Oxydationsproduktes habhaft zu werden, aber alle Versuche, es zu isolieren, scheiterten an der großen Unbeständigkeit der Substanz. Von

den zehn möglichen isomeren Aminonaphtochinonen ist außer diesem soeben beschriebenen nur das 2-Amino-1,4-Naphtochinon bekannt. Es wurde von Meerson[1]), von Kehrmann[2]) und von Kehrmann und Mascioni[3]) dargestellt.

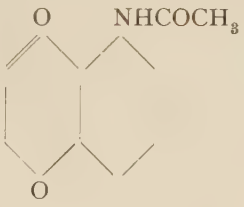
Das durch Reduktion des Aminonaphtochinons gewonnene 1-Amino-5,8-Hydronaphtochinon



erwies sich als so oxydabel, daß auf seine Darstellung verzichtet werden mußte, dagegen kam ich zu einem sehr beständigen Reduktionsprodukt bei Anwendung von Natriumbisulfit als Reduktionsmittel, da hierbei zugleich eine Sulfogruppe ins Molekül trat.

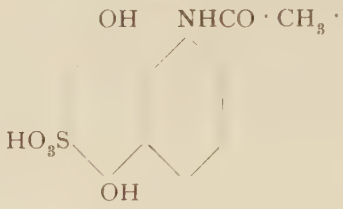


Der Beweis für die Anwesenheit einer Amidogruppe in dem von mir dargestellten Chinon wurde durch die Bildung eines schönkrystallisierenden Acetylproduktes, des 1-Acetylamino-5,8-Naphtochinons, geliefert



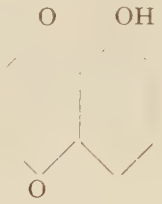
[1]) Ber. 21,2517.
[2]) Ber. 27,3338.
[3]) Ber. 28,348.

aus dem sich mit Natriumbisulfit gleichfalls ein Reduktionsprodukt, die 1-Acetylamino-5,8-Hydronaphtochinonsulfosäure



gewinnen ließ.

Durch Diazotierung und Verkochung des 1-Amino-5,8-Naphtochinons erhielt ich einen Körper, dem alle Eigenschaften des 1-Oxy-5,8-Naphtochinons oder Juglons



zukamen, doch war es mir aus unten angegebenen Gründen nicht möglich, genügende Mengen analysenreinen Materials zu gewinnen.

Experimenteller Teil.

Diacetyl-1,8-naphtylendiamin.

Zum Zwecke der Einführung einer neuen Amidogruppe in das Perinaphtylendiamin durch Nitrierung und darauffolgende Reduktion der Nitrogruppe mußte dasselbe in die Diacetylverbindung übergeführt werden.

8 g Naphtylendiaminwurden in 150 cm^3 Alkohol gelöst und langsam ein Überschuß von Essigsäureanhydrid, 20 g, hinzugegeben, wobei die Flüssigkeit sich stark erwärmte. Aus der erhaltenen Flüssigkeit schieden sich geringe Mengen eines grauen Körpers ab. Er wurde von der Mutterlauge getrennt, mit Alkohol und Wasser ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet. Die grauweißen Blättchen waren in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Chloroform unlöslich, etwas löslich in Essigester, verhältnismäßig am leichtesten in Eisessig. Aus Letzterem wurden sie unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert und daraus in weißen Blättchen erhalten, welche über 300° schmolzen.

0,1264 g Substanz gaben bei 30° und 743 mm 13,9 cm^3 N.
0,1146 g Substanz gaben 0,2917 g CO_2 und 0,0571 g H_2O.

Für $C_{14}H_{14}O_2N_2$ berechnet:	Gefunden:
C = 69,42%	69,41%
H = 5,78 „	5,58 „
O = 13,23 „	—
N = 11,57 „	11,65 „

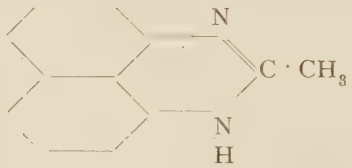
Die Verseifung beider Acetylgruppen gelang leicht bei kurzem Kochen mit 50 prozentiger Schwefelsäure.

Die Ausbeute an Diacetylverbindung war aber nur eine sehr geringe. Fast die ganze Menge des Naphtylendiamins war in μ-Methyl-1,8-naphtimidazol übergegangen und in der Mutterlauge in Lösung. Es wurde nun versucht, durch mannigfache Abänderungen der Methode eine größere Ausbeute an Diacetylprodukt zu erzielen.

So wurde das Naphtylendiamin nur mit Eisessig und Natriumacetat, ferner mit Essigsäure in den verschiedensten Verdünnungen, in der Wärme sowohl wie in der Kälte, behandelt. Die Wirkung des Essigsäureanhydrids wurde verstärkt durch Erwärmen und durch Kochen mit dem Diamin, sie wurde gemildert dadurch, daß es unter Kühlung allmählich der gerührten alkoholischen Lösung des Diamins zugesetzt wurde; ein anderes Mal wurde, gleichfalls unter Kühlung und Rühren das Naphtylendiamin in das Anhydrid eingetragen.

Alle diese Methoden vermochten nicht, den Verlauf der Reaktion zu Gunsten der Ausbeute an Diacetyldiamin wesentlich zu beeinflussen. Die Darstellung des Triaminonaphtalins mußte deshalb auf anderem Wege versucht werden.

μ-Methyl-1,8—naphtimidazol.



Bei Acetylierungsversuchen des Peridiamins bildet sich, wie erwähnt, fast ausschließlich diese Anhydrobase: Aus der vom Diacetylprodukte getrennten alkoholischen Mutterlauge gewinnt man den Körper auf folgende Weise.

Die alkoholische Flüssigkeit wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft und im Filtrat mit Ammoniak oder Soda die Base gefällt. Reiner erhält man sie jedoch, wenn man zuerst im Filtrat mit überschüssiger Salzsäure das salzsaure Salz fällt, dieses in heißem Wasser löst und erst hieraus die Base in Freiheit setzt.

Das μ-Methyl-1,8-naphtimidazol wird durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Methylalkohol in langen, grünlichgelben Prismen erhalten vom Schmelzpunkt 215°. Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Pyridin.

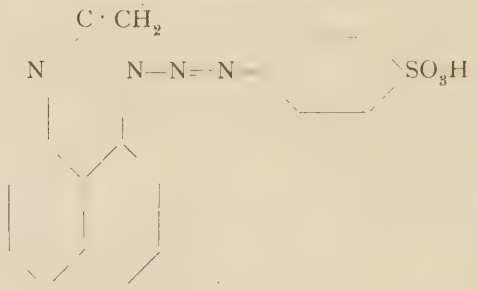
0,1103 g Substanz gaben bei 18° und 736 mm 15,4 cm^3 N.
0,1291 g Substanz gaben 0,3736 g CO_2 und 0,0640 g H_2O.

Für $C_{12}H_{10}N_2$ berechnet:	Gefunden:
C 79,12%	78,92%
H 5,49 „	5,38 „
N 15,39 „	15,53 „

Mit Säuren bildet das μ-Methyl-1,8-naphtimidazol schönkrystallisierende Salze. Das salzsaure Salz wurde schon vor einiger Zeit von E. Noelting durch Reduktion des Acetperinitronaphtylamins dargestellt und beschrieben[1]), doch gelang es ihm nicht, die daraus mit Lauge oder Acetat gefällte Base zum Krystallisieren zu bringen. Das salzsaure Salz bildet gelbe Nadeln von Seidenglanz, der aber schon nach kurzem Liegen des Körpers im Exsikkator stumpf wird Das neutrale schwefelsaure Salz bildet gelbe Blättchen, das saure derbe Prismen. Das salzsaure Salz ist in kaltem Wasser schwer, die beiden schwefelsauren Salze etwas leichter löslich.

[1]) Chem. Zeitg. 26. 5¹/₁.

Diazoamidokörper aus μ-Methyl-1,8-naphtimidazol und Diazobenzolsulfosäure.



8,5 g μ-Methyl-1,8-naphtimidazol wurden in 50 g Alkohol gelöst und in diese Lösung unter Rühren 8,5 g Diazobenzolsulfosäure, die mit Alkohol zu einem dünnen Brei angeschlemmt waren, eingetragen. Die Flüssigkeit färbte sich dabei tief blaurot. Nach Verlauf von zwei Stunden war die Diazobenzolsulfosäure verschwunden und am Boden des Gefäßes fand sich der größte Teil des neuen Körpers krystallinisch ausgeschieden; er wurde einmal aus Alkohol umkrystallisiert. Er löste sich in Alkalien mit reinblauer, in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe. Beim Kochen mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, entwickelte sich Stickstoff. Der Körper wurde nun einer Reduktion unterworfen, und zwar einmal mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure, das andere Mal mit Zinkstaub und 60 prozentiger Schwefelsäure.

10 g Substanz wurden in ein Gemisch von 30 cm^3 konzentrierter Salzsäure, 5 cm^3 Wassers, 9 g Zinnchlorür und 4 g metallischen Zinns bei Wasserbadtemperatur portionenweise eingetragen. In kurzer Zeit trat Entfärbung ein und der Prozeß war beendet, wobei ein Zinndoppelsalz nicht zu erhalten war. Das Reduktionsgemisch wurde abgesaugt, der Filterrückstand mit heißem Wasser ausgekocht, das Filtrat stark verdünnt und in ihm mit Schwefelwasserstoff das Zinn gefällt. Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag, wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, bis auf etwa 200 cm^3 eingedampft und die sich jetzt zeigende Ausscheidung gelber Krystalle durch Zusatz von viel Säure

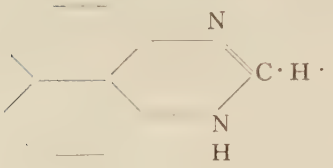
vervollständigt. Das so gewonnene Chlorhydrat wurde in heißem Wasser gelöst und im Filtrat mit Ammoniak die Base gefällt. Sie krystallisierte aus Methylalkohol in grünlich gelben Prismen, deren Schmelzpunkt nach dreimaligem Umkrystallisieren bei 215° lag. Der aus der Übereinstimmung ihres Schmelzpunktes mit demjenigen des μ-Methyl-1,8-Naphtimidazols gezogene Schluß, daß hier die Anhydrobase regeneriert war, wurde durch eine Stickstoffanalyse der Substanz bestätigt.

0,1261 g Substanz gaben bei 22° und 742 mm 17,75 cm³ N.

Für μ-Methyl-1,8-naphtimidazol berechnet:	Gefunden:
N 15,39%	15,55%

Die zweite Reduktion wurde folgendermaßen ausgeführt. 10 g Substanz wurden mit etwa 200 g 60prozentiger Schwefelsäure angerieben und unter Rühren in der Kälte 20 g Zinkstaub portionenweise zugegeben. Die violette Farbe des Gemisches verschwand schon in wenigen Minuten und machte einer gelben Platz. Der abgesaugte und einmal mit Wasser ausgewaschene Reduktionsrückstand wurde mit 250 cm³ Wasser ausgekocht; aus dem Filtrat schied überschüssige Salzsäure wohlgebildete Nadeln ab, die dem Chlorhydrat des μ-Methylnaphtimidazols durchaus glichen. Sie wurden in wenig heißem Wasser gelöst und die aus dieser Lösung mit Ammoniak gefällte Base zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmelzpunkt 213°, während der des reinen μ-Methylnaphtimidazols bei 215° lag. Der bei der Auskochung des Reduktionsrückstandes ungelöst auf dem Filter hinterbliebene Teil wurde mit kalter Sodalösung verrührt und ein Teil des Filtrats mit Fehlingscher Lösung, ein anderer Teil mit Kupfersulfatlösung versetzt. Nach einigem Stehen hatte sich in beiden Fällen gelbes Kupferoxydul ausgeschieden. Es mußte sich also bei der Reduktion einerseits das μ-Methyl-1,8-naphtimidazol zurückgebildet haben, andererseits aber die ins Molekül eingetretene Diazobenzolsulfosäure zur Hydrazinsulfosäure reduziert worden sein.

1,8-Naphtimidazol.



5 g Peridiamin wurden mit 30 g Ameisensäure (1,22 spez. Gew.) eine halbe Stunde lang rückfließend gekocht, die Flüssigkeit mit 300 cm^3 Wasser verdünnt, filtriert und in dem Filtrat zuerst mit überschüssiger Salzsäure das salzsaure Naphtimidazol in schönen gelben Blättern ausgefällt. Das mit kaltem Wasser, in dem es wenig löslich war, gut ausgewaschene Produkt wurde in heißem Wasser gelöst und aus dem Filtrat mit Soda oder Ammoniak die Base in Freiheit gesetzt.

Das Perinaphtimidazol löste sich leicht in Methyl- und Aethylalkohol, Aether, Eisessig, Pyridin, Xylol und Toluol. Aus Methylalkohol kam es in sternförmig gruppierten Nadeln heraus und war nach zweimaligem Umkrystallisieren rein. Es schmolz bei 237°.

Das schwefelsaure Salz stellte gelbe Blättchen dar von etwas blasserer Farbe als diejenigen des salzsauren Salzes.

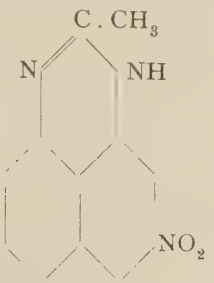
Der Körper bildete, in alkoholischer Lösung mit Diazobenzolsulfosäure versetzt, einen roten Diazoamidokörper, der in allen Stücken dem aus μ-Methylnaphtimidazol erhaltenen glich.

In ganz geringen Mengen entstand neben dem Naphtimidazol ein grauer, in Wasser und den üblichen Lösungsmitteln unlöslicher Körper, ohne Zweifel das Diformyl-1,8-naphtylendiamin.

Für $C_{11}H_8N_2$	berechnet:	gefunden:
	C 78,58 %	78,75 %
	H 4,76 „	4,99 „
	N 16,66 „	16,55 „

0,1191 g Substanz gaben bei 25° und 742,5 mm 18,1 cm ^{3}N.
0,1012 g Substanz gaben 0,2919 g CO_2 und 0,0451 g H_2O.

Nitro-μ-methyl-1,8-naphtimidazol.



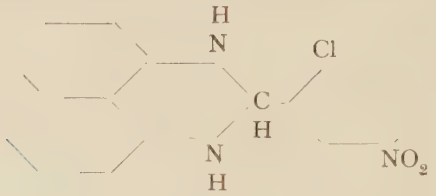
10 g μ-Methylnaphtimidazol wurden in 100 g mindestens 95prozentiger Schwefelsäure in der Kälte gelöst und unter lebhaftem Rühren bei einer 6° nicht übersteigenden Temperatur eine Nitrierflüssigkeit aus 3,84 g 90prozentiger Salpetersäure und dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure mittelst eines Tropftrichters langsam einfließen gelassen. 4—5 Stunden wurde nachgerührt, wobei die Kältemischung entfernt und das Nitrierungsgemisch zuletzt bis auf 40° erwärmt wurde. Dann wurde die tiefrot gefärbte Flüssigkeit in ein Gemisch von Eis und Wasser eingegossen, sodaß die Schwefelsäure nach dieser Verdünnung etwa noch 10prozentig war. Nach einigem Stehen schied sich der größte Teil des Nitrokörpers ab, und weitere Anteile wurden durch vorsichtiges Neutralisieren der rotgelben Lösung mit Soda oder Ammoniak gewonnnen. Er wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser, zuerst unter Zuhilfenahme von Tierkohle, gereinigt und schmolz bei 214° unter Zersetzung.

0,1013 g Substanz lieferten bei 23° und 732 mm 17,4 cm^3 N.

Für $C_{12}H_9O_2N_3$	berechnet:	gefunden
	N 18,50 %	18,62 %.

Der Nitrokörper löste sich in Alkali und Alkalikarbonat mit violettroter, in konzentrierter Salzsäure mit gelber, in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe.

m-Nitro-o-chlorbenzyliden-1,8-Naphtylendiimin.



3,72 g m-Nitro-o-chlorbenzaldehyd und 3,16 g Peridiamin wurden unter Zusatz von 1,7 g entwässertem Natriumacetat in 40 g Alkohol eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches schied sich ein rotgelber Körper in Krusten aus. Er wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und kam daraus in schönen rotgelben Nadeln heraus, die bei 188° schmolzen.

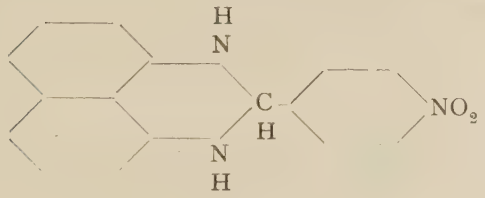
Dasselbe Kondensationsprodukt bildete sich auch, wenn molekulare Mengen der Komponenten in kalt gesättigten alkoholischen Lösungen ohne Gegenwart von Natriumacetat auf einander einwirkten.

0,1092 g Substanz gaben bei 25° und 737 mm 13 cm^3 N.
0,1986 g Substanz gaben 0,4548 g CO_2 und 0,0703 g H_2O.

Für $C_{17}H_{12}O_2N_3Cl$ berechnet:		gefunden:
C =	62,67 %	62,46 %
H =	3,68 „	3,96 „
O =	9,82 „	—
N =	12,93 „	12,87 „
Cl =	10,90 „	—

Der Körper veränderte sich beim kurzen Kochen mit verdünnten Säuren nicht und enthielt Chlor. Durch den Austritt des Aldehydsauerstoffs war die Beweglichkeit des Chloratoms ausgelöscht. Während es sich sonst beim Erwärmen mit Anilin und etwas Natriumacetat leicht austauschen ließ, war jetzt eine Kondensation damit nicht zu erreichen.

p-Nitrobenzyliden-1,8-naphtylendiimin.



5 g Peridiamin und 4,78 g p-Nitrobenzaldehyd, jedes für sich in Alkohol gelöst, wurden in der Kälte zusammengegeben. Nach kurzer Zeit begann das Kondensationsprodukt, sich in roten Blättchen auszuscheiden, deren Menge nach Verlauf von einer Stunde nicht mehr zunahm.

Dasselbe Produkt bildete sich auch, wenn auf 1 Molekel Diamin 2 und mehr Molekel p-Nitrobenzaldehyd einwirkten, und die über eine Molekel hinaus angewandte Menge des Letzteren konnte dann aus den Mutterlaugen zurückgewonnen werden.

Der Körper war unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Aether und Alkohol, leicht löslich in Pyridin und Essigester. Aus letzterem wurde er wiederholt umkrystallisiert und kam daraus in schönen roten Blättchen heraus, die bei 235° sich zersetzten.

Mit etwa 20prozentiger Salzsäure bildet der Körper ein Chlorhydrat, das beim Waschen mit Wasser dissoziiert und sich auch nicht spurenweise spaltet. Beim Kochen mit verdünnten Säuren veränderte er sich nicht.

0,1181 g Substanz gaben bei 26° und 746 mm 15,8 cm^3 N.
0,1321 g Substanz gaben 0,3391 g CO_2 und 0,0552 g H_2O.
0,1850 g Substanz gaben 0,4741 g CO_2 und 0,0766 g H_2O.

Für $C_{17}H_{13}O_2N_3$	berechnet:	gefunden:
C	= 70,10 %	70,01 %, 69,89 %
H	= 4,47 „	4,68 „, 4,64 „
O	= 11,00 „	—
N	= 14,43 „	14,56 %

Additionsprodukt von Perinaphtylendiamin und 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol.

Aus gleichen Molekeln Peridiamin und 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol hatte ich unter Zusatz von Natriumacetat zu der alkoholischen Lösung nach ½stündigem Kochen ein Kondensationsprodukt erhalten, das, zweimal aus Benzol umkrystallisiert, schöne orangerote Blättchen bildete. Dieser Körper ist, wie aus der während der Dauer meiner Arbeit erschienenen Dissertation hervorgeht, aber schon von C. Brack[1]) dargestellt worden, sodaß ich auf die Beschreibung dieser Substanz verzichten kann. Bemerkt sei nur, daß ich den Schmelzpunkt dafür um 4° höher fand, als Brack, nämlich bei 206°.

Läßt man nun gleiche Molekeln beider Komponenten ohne Zusatz von Natriumacetat auf einander einwirken, so bildet sich ein Additionsprodukt.

4 g 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol wurden, in Alkohol gelöst, einer alkoholischen Lösung von 3,14 g Peridiamin zugefügt. Sofort entstand ein Brei dunkelroter Nadeln, welche unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol, Aether, Benzol und den gebräuchlichen Lösungsmitteln waren und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Ligroïn den Schmelzpunkt 94° zeigten.

Der neue Körper bildete, in der Kälte mit Salzsäure behandelt, ein graues Chlorhydrat, aus dem sich mit Ammoniak leicht die Base vom Schmelzpunkt 94° zurückgewinnen ließ. Wurde dagegen das in der Kälte gebildete Chlorhydrat mit verdünnter Salzsäure gekocht, so trat Spaltung ein, indem das salzsaure Peridiamin mit bräunlichgelber Farbe in Lösung ging, während das Chlordinitrobenzol sich aus der heißen Flüssigkeit in geschmolzenem Zustande abschied.

0,1055 g Substanz gaben bei 23° und 719 mm 15,6 cm³ N.
0,1145 g Substanz gaben bei 22° und 726 mm 16,6 cm³ N.
0,2636 g Substanz gaben 0,1071 g AgCl.

[1]) C. Brack, Dissertation, Basel 1903.

Für $C_{16}H_{18}O_4N_4Cl$	berechnet:	gefunden:
	N = 15,53 %	15,74 %, 15,67 %
	Cl = 9,85 „	10,05 %.

Zyklischer Harnstoff des Perinaphtylendiamins.

5 g Peridiamin wurden in 50 g Toluol gelöst und mit einem Überschuß einer 50 prozentigen Phosgenlösung in Toluol versetzt. Es entstand sofort ein weißer Niederschlag, und zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Ein Teil des Diamins wurde durch die freiwerdende Salzsäure als salzsaures Salz festgelegt und der Reaktion entzogen. Das Toluol wurde abdestilliert und damit zugleich das überschüssige Phosgen verjagt; der zurückbleibende weiße Krystallkuchen wurde zur Entfernung des Diaminchlorhydrats wiederholt mit heißem Wasser durchgearbeitet, abgesaugt und getrocknet.

Der Körper war unlöslich in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Phenols und eines Gemisches von gleichen Teilen Anilin und Nitrobenzol. Aus Letzterem kam er in silberglänzenden Blättern heraus und schmolz bei 300° unter Zersetzung.

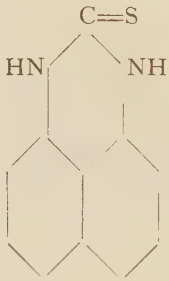
In starkem Alkali ist der Harnstoff nicht löslich, auch nicht beim Erwärmen, in verdünntem Alkali löst er sich beim Erwärmen ein wenig und kommt aus der Lösung auf Säurezusatz in amorpher Form wieder heraus. Konzentrierte Salzsäure wirkt auf ihn auch beim Erwärmen nicht ein, in

kalter konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe, die nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen, wieder verschwindet.

0,1149 g Substanz gaben bei 20° und 745 mm 15,8 cm^3 N.
0,1722 g Substanz gaben 0,4528 g CO_2 und 0,0691 g H_2O.

Für $C_{11}H_8ON_2$ berechnet:	Gefunden:
C = 71,74%	71,71%
H = 4,34 „	4,49 „
O = 8,70 „	—
N = 15,22 „	15,41 „

Zyklischer Sulfoharnstoff des Perinaphtylendiamins.



5 g Peridiamin wurden mit 30 g Alkohol und 30 g Schwefelkohlenstoff acht Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach und nach schieden sich während dieser Zeit weiße, schimmernde Blättchen ab und zugleich machte sich die Abspaltung von Schwefelwasserstoff bemerkbar. Nach Verlauf von acht Stunden war in der Flüssigkeit kein unverändertes Diamin mehr nachweisbar. Der Alkohol und Schwefelkohlenstoff wurden abdestilliert, der Rückstand mit Wasser, dann mit warmer verdünnter Salzsäure und schließlich wieder mit Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Der Körper war in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich mit Ausnahme des Phenols, aus welchem er in schönen silberglänzenden Blättern, die im Aussehen dem oben beschriebenen zyklischen Harnstoff glichen, schon nach einmaligem Umkrystallisieren sehr rein herauskam. Er schmolz über 300°.

Der Sulfoharnstoff wurde von verdünntem Alkali beim Erwärmen in geringem Maße gelöst und aus der Lösung durch Säuren wieder gefällt. Konzentrierte Salzsäure wirkte nicht auf ihn ein, dagegen ging er in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe in Lösung und die Farbe verschwand, zum Unterschied vom zyklischen Harnstoff, bei Erwärmen oder längerem Stehen nicht.

0,1029 g Substanz gaben bei 23° und 744 mm 13,2 cm^3 N.
0,0982 g Substanz gaben 0,1165 g $BaSO_4$
0,2173 g Substanz gaben 0,2563 g $BaSO_4$

Für $C_{11}H_8N_2S$ berechnet:	Gefunden:
N = 14,00%	14,15%
S = 16,00 „	16,29%, 16,19%.

Hier, wie bei den späteren Schwefelbestimmungen geschah dieselbe in folgender Weise. Eine etwa 40 cm lange Röhre aus schwerschmelzbarem Glase, die an einem Ende zum Bajonett ausgezogen war, wurde zuerst mit einer 8 cm langen Schicht reinen Aetzkalks beschickt, darauf folgte eine ebensolange Schicht Aetzkalk + Substanz, dann wieder als Verschluß nach außen 8 cm Aetzkalk. Nun wurde letztgenannte Schicht bis zur Rotglut erhitzt und während der ganzen Dauer der Verbrennung vom Bajonett aus ein langsamer Strom Sauerstoff über das Ganze geleitet. Nach Eintritt der Rotglut in dieser Schicht wurde die die Substanz enthaltende und schließlich die ganze Rohrfüllung auf Rotglut erhitzt und darin eine Viertelstunde erhalten. Das nun überall gleichmäßig weiße Gemisch wurde nach dem Erkalten in einem geräumigen Becherglas mit 150 cm^3 Wasser übergossen und mit reiner konzentrierter Salzsäure Alles in Lösung gebracht, wenn nötig unter Erwärmen. Das Filtrat wurde mit weiteren 150 cm^3 Wasser verdünnt und darin heiß mit heißer Baryumchloridlösung die Schwefelsäure als $BaSO_4$ gefällt.

Triaminonaphtalin.

Der Versuch, durch Nitrierung des in seinen Amidogruppen durch Acetylierung geschützten Naphtylendiamins und darauffolgende Reduktion des erhaltenen Nitrokörpers zu einem Triaminonaphtalin zu gelangen, scheiterte, wie oben schon erwähnt, daran, daß sich das Diacetyldiamin bei allen Acetylierungsversuchen stets nur in sehr geringen Mengen neben dem μ-Methylnaphtimidazol bildete. Ich versuchte deshalb, das Triamin auf dem Umwege über einen Azofarbstoff des Diamins darzustellen.

Nach vielen Versuchen fand ich, daß das Naphtylendiamin in 33 prozentiger Essigsäure gelöst am leichtesten und vollständigsten kuppelte. Das salzsaure wie auch das schwefelsaure Salz waren wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser unhandlich, und die mit ihnen unternommenen Kuppelungsversuche nahmen einen trägen Verlauf.

Darstellung des Azofarbstoffes:

29,24 g sulfanilsaures Natron und 8,88 g Natriumnitrit wurden in 250 cm^3 Wasser gelöst und unter Kühlung mit Eisstückchen in 60 g 30 prozentiger Salzsäure eingegossen. Dies Gemisch wurde, wie es war, in eine Auflösung von 20 g Naphtylendiamin in 450 cm^3 33 prozentiger Essigsäure unter Rühren eingetragen und der Farbstoffbrei zur Vervollständigung der Kuppelung noch eine Stunde nachgerührt Der durch Kochsalz ausgesalzene Farbstoff wurde nach 12-stündigem Stehen auf Filtrierleinen abgesaugt, ausgewaschen und feucht weiterverarbeitet. Er löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter, in verdünntem Alkali mit bordeauroter Farbe.

Reduktion des Farbstoffes.

In eine Auflösung von 80 g Zinnchlorür in 400 cm^3 Salzsäure vom spez. Gew. 1,17, welcher noch 30 g metallisches Zinn zugesetzt waren, wurde der Farbstoff portionenweise eingetragen. Die Reduktion war in einer Stunde beendet. Das gelbe Reduktionsprodukt wurde abgesaugt, mit Kochsalzlösung gut ausgewaschen, in Wasser gelöst und bei Wasserbadtemperatur das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das mit viel Salzsäure versetzte Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag wurde zur Gewinnung der neuen Base eingedampft, aber das Chlorhydrat derselben konnte nicht in guter Form isoliert werden, da es sich auch bei Durchjagen eines Schwefelwasserstoffstroms während des Eindampfens zufolge teilweiser Oxydation stark dunkel gefärbt abschied.

Deshalb griff ich zum Zink als Reduktionsmittel und nach vielen Versuchen gelang es, zu sicheren und einwandsfreien Ausbeuten zu gelangen.

Der in den oben angegebenen Mengen dargestellte Farbstoff wurde mit soviel heißem Wasser verrührt, daß ein nicht zu dicker Brei entstand. Diesem wurden 150 g 60-prozentiger Schwefelsäure zugefügt und in die an der Turbine gut gerührte Mischung sehr allmählich Zinkstaub in Portionen von je 5 g eingetragen. Bei vollwertigem Zinkstaub genügen zur Reduktion 30 g desselben, und nach eintägigem Rühren zeigte das Gemisch eine homogene hellgraue Farbe. Da das entstandene, in Wasser schwer lösliche Triaminsulfat bei Gegenwart von Schwefelsäure etwas leichter löslich ist, so wurde die Reduktionsflüssigkeit solange mit Natronlauge versetzt, bis sie eben noch safrosinsauer reagierte. Dann wurde auf 40° erwärmt, abgesaugt, der gut mit kaltem Wasser ausgewaschene Rückstand mit konzentrierter Salzsäure zu einem dünnen Brei angerührt und eine halbe Stunde lang erhitzt. Die graue Farbe des Sulfats war dann in eine blaßgelbe übergegangen, ein Beweis dafür, daß die Umwandlung in Triaminchlorhydrat beendet war. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, mit Kochsalzlösung ausgewaschen und das leicht lösliche Chlorhydrat in möglichst wenig

kochendem, mit etwas Natriumbisulfit versetztem Wasser gelöst. In dem heißen Filtrat wurde durch Zusatz von 30 g konzentrierter Schwefelsäure das Triaminsulfat in grauen Krystallen gefällt und die letzten Anteile davon aus der auf 33° erwärmten Mutterlauge mit entwässertem Natriumsulfat ausgesalzen. Zur Reindarstellung des Triaminsulfats wurde das mehrmals aus Wasser umkrystallisierte Triaminchlorhydrat benutzt. Es wurde in heißem Wasser gelöst und diese Lösung mit Schwefelsäure und Alkohol versetzt. Nach einiger Zeit schied sich das Sulfat in feinen gelblichgrauen Schuppen aus, deren Staub heftig zum Niesen reizt. Mit dem so gereinigten Produkt wurde eine quantitative Diazotierung und eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

Quantitative Diazotierung:

1 cm^3 Natriumnitritlösung = 0,0098 g $NaNO_2$;
0,20 g Substanz verbrauchten 8,6 cm^3

Berechnet:	Gefunden:
0,0863 g $NaNO_2$	0,0843 g $NaNO_2$

Stickstoffbestimmung:

0,1213 g Substanz gaben bei 27° und 742 mm 15 cm^3 N.

Für $C_{20}H_{28}O_{12}N_6S_3$ berechnet:	gefunden:
N = 13,12%	13,31%

Das Triaminchlorhydrat bildet blaßgelbe Krystalle und ist, wie erwähnt, im Gegensatz zum neutralen Sulfat sehr leicht löslich in Wasser.

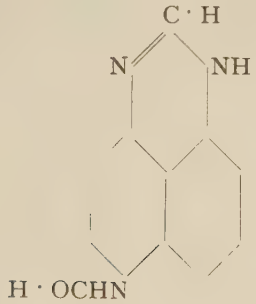
Die Base selbst wurde aus einer Lösung des Chlorhydrats mit Alkali unter Zusatz von Natriumsulfit in schönen silbergrauen Blättchen gefällt. Sie war aber sehr unbeständig und oxydierte sich schon nach kurzem Liegen im mit Kohlensäuregas gefüllten Exsikkator derartig, daß sich weder ein Schmelzpunkt bestimmen noch eine Analyse ausführen ließ.

Eine Amidogruppe des Triamins ließ sich durch alkalische Luftoxydation eliminieren. 2 g Triaminsulfat wurden in 50 cm^3 Wasser suspendiert, ein Überschuß von Kalihydrat zugesetzt, durch die Flüssigkeit bei aufgesetztem Rückflußkühler

unter gelindem Erwärmen 24 Stunden lang ein langsamer Luftstrom gesaugt und das abgespaltene Ammoniak in 50 cm^3 Normalsalzsäure aufgefangen. Es waren 6,2 cm^3 Normalsäure verbraucht worden = 0,2263 g HCl. Sie entsprechen 0,1054 g NH_3.

Berechnet:	Gefunden:
0,1063 g NH_3	0,1054 g NH_3

5-Formylamido-1,8-naphtimidazol.



3 g Triaminchlorhydrat wurden mit 5 g wasserfreiem Natriumformiat und 40 g Ameisensäure vom spez. Gew. 1,22 solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von etwas Natriumbichromatlösung nicht mehr dunkelrot gefärbt wurde. Dann wurde noch wenige Minuten auf freier Flamme erhitzt und das Reaktionsgemisch in 200 cm^3 Wasser gegossen. Bis auf eine ganz geringe Menge grauer Krystalle ging alles in Lösung. Dieser graue, wasserunlösliche Rückstand stellte ohne Zweifel das Triformylderivat des Triamins dar, wenn auch die geringen Mengen nicht gestatteten, den Identitätsnachweis zu führen. In dem Filtrat wurde mit Ammoniak das Formylamidonaphtimidazol gefällt und nach dreimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser in feinen gelblichen Blättchen erhalten, die aber keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten, sondern sich bei 214° zersetzten.

0,1181 g Substanz gaben bei 16° und 732 mm 8,05 cm^3 N.

Für $C_{12}H_9ON_3$ berechnet:	gefunden:
N = 7,58 %	7,65 %

5-m-Nitrobenzyliden-1,8-m-nitrobenzylidennaphtylendiimin.

3 g Triaminsulfat wurden mit 3,85 g entwässertem Natriumacetat in 100 cm³ wasserfreiem Alkohol suspendiert und am Rückflußkühler etwa eine Viertelstunde lang gekocht. Die grauen Krystalle des Triaminsulfats waren dann verschwunden und hatten der gröber krystallinischen Ausscheidung von Natriumsulfat Platz gemacht, während die freie Triaminbase mit braunroter Farbe in Lösung gegangen war. Vom Natriumsulfat wurde abfiltriert und die alkoholische Lösung mit 5,67 g m-Nitrobenzaldehyd eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Das neue, in Alkohol schwerlösliche Kondensationsprodukt schied sich in dunkelroten Krusten ab. Es löste sich schwer in den meisten Lösungsmitteln, leicht in Aceton und Essigester. Durch Lösen in Essigester und Fällen mit Alkohol wurde der Körper gereinigt. Schmelzpunkt über 300°.

0,1123 g Substanz gaben bei 16° und 728 mm 16,2 ccm³ N.

Für $C_{24}H_{17}O_4N_5$	berechnet:	gefunden:
	N = 15,94 %	16,11 %.

1-Amino-5,8-Naphtochinon.

I. 10 g Triaminsulfat wurden mit 200 cm³ Wasser angerieben, mit 6,5 g einer 50prozentigen Natriumbichromat-

lösung, die mit 5 g Schwefelsänre angesäuert war, versetzt und zwei Tage unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Die Flüssigkeit färbte sich vorübergehend blau, um dann in ein schönes Rot überzugehen, während an den Wandungen des Kolbens sich metallisch schimmernde Häute eines neuen Körpers abschieden. Der abgesaugte Oxydationsrückstand wurde mit kaltem Wasser gewaschen, bis es farblos ablief, und mit etwa 300 cm^3 Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt war, ausgekocht. Der neue Körper ging mit schönroter Farbe in Lösung und kam beim Erkalten in feinen dunkelroten Blättchen heraus. Eine zweite Auskochung des Oxydationsrückstandes lieferte nur noch eine blaßrot gefärbte Lösung, aus der sich nichts mehr ausschied. Die Ausbeute, auf freies Triaminonaphtalin berechnet, war eine sehr schlechte: 0,189 g = 3,5 % (Mittel aus 3 Versuchen).

II. 10 g Triaminsulfat wurden mit 200 cm^3 Wasser angerieben, mit 40 g 3prozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und 2 Tage lang unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Die weitere Verarbeitung geschah wie in I. Der Versuch wurde unter mehrfach veränderten Bedingungen wiederholt. So wurde einmal bei gelinder Wärme oxydiert bei verschieden langer Dauer der Einwirkung; ein anderes Mal wurde das Oxydationsgemisch bis zu 24 Stunden an der Turbine gerührt. Ausbeute 0,2813 g = 5,2 % (Mittel aus sechs Versuchen).

III. 2 g Triaminsulfat wurden unter Zusatz von 8 cm^3 konzentrierter Salzsäure in 300 cm^3 Wasser unter Aufkochen gelöst und das Filtrat nach dem Erkalten mit 30 cm^3 einer 10prozentigen Eisenchloridlösung versetzt. Es trat (schöner noch bei der unter IV beschriebenen Oxydation mit Chromsäure) auf kurze Zeit die oben erwähnte prächtige stahlblaue Färbung auf, und bald schied sich das rote Oxydationsprodukt ab. Ausbeute 0,11 g = 10,17 % (Mittel aus 8 Versuchen).

IV. 2 g Triaminsulfat wurden, wie unter III angegeben, mit 8 cm^3 Salzsäure in 300 cm^3 Wasser gelöst und 1,4 g einer 50 prozentigen Natriumbichromatlösung hinzugefügt. Nach etwa 10 Minuten begann die Ausscheidung grünlich

goldener Häute des Oxydationsproduktes. Ausbeute 0,14 g = 12,9 % (Mittel aus 15 Versuchen).

Etwas besser wurde die Ausbeute dadurch, daß gleich nach dem Zusatz der Chromatlösung aufgekocht und heiß filtriert wurde. Ausbeute 0,15 g=13,8 % (Mittel aus 6 Versuchen).

V. 2 g Triaminsulfat wurden, wie oben angegeben, als Chlorhydrat in 300 cm^3 Wasser in Lösung gebracht und in der Kälte mit 10 cm^3 einer dreiprozentigen Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt. Diese, nach einer großen Reihe von Versuchen gefundene Methode gab die relativ besten Ausbeuten: 0,27 g = 24,9 % (Mittel aus 17 Versuchen).

Niemals aber ließ sich bei den Oxydationen die reichliche Bildung eines undefinierbaren Nebenproduktes vermeiden.

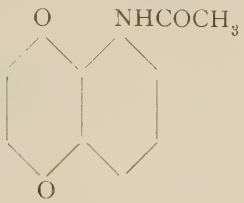
Das nach Methode V dargestellte Aminonaphtochinon war nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein. Es bildet kleine rote Blättchen, die bei 174° schmelzen und sich leicht in Eisessig, Essigester, Aceton, ziemlich leicht in Methyl- und Aethylalkohol lösen. In konzentrierter Salzsäure sowie in 60prozentiger Schwefelsäure löst sich der Körper mit rein roter Farbe und kommt auf Zusatz von wenig Wasser wieder heraus. Jodkaliumstärkepapier wird von diesen Lösungen gebläut. Mit Alkalien in wässeriger Lösung erwärmt, spaltet er sehr träge Ammoniak ab, wird von schwefliger Säure nicht angegriffen, wohl aber von Zinkstaub und Eisessig sowie Zinnchlorür und Salzsäure sofort reduziert. Er läßt sich diazotieren und die Lösung des Diazonaphtochinonchlorhydrats kuppelt mit β-Naphtol und R-Salz langsam zu braunen Farbstoffen. Er erwies sich als Beizenfarbstoff, denn ein kurzes Behandeln chromierter Wolle mit einer schwefelsauren kochenden Lösung erzeugte rotbraunen Farbenton; gewöhnliche Wolle wurde nicht gefärbt.

0,1136 g Substanz gaben bei 22° und 736 mm 8,2 cm^3 N.
0,1118 g Substanz gaben 0,2834 g CO_2 und 0,0427 g H_2O.

Für $C_{10}H_7O_2N$	berechnet:	gefunden:
	C = 69,36 %	69,21 %.
	H = 4,05 „	4,28 „
	O = 18,50 „	—
	N = 8,09 „	7,91 „

Durch die Darstellung dieses 1-Amino-5,8-naphtochinons ist ein Beweis für die Konstitution des von mir dargestellten Triaminonaphtalins geliefert.

1-Acetylamino-5,8-naphtochinon.

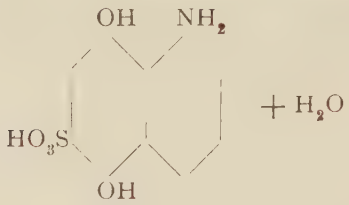


3 g Aminonaphtochinon wurden mit 50 g Essigsäureanhydrid eine Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt. Dabei schlug die anfänglich rote Farbe der Flüssigkeit in rotbraun um, und aus dem Filtrat schied sich bei sehr langsamem Erkalten ein kleiner Teil des Acetylproduktes in Form von schönen rotbraunen, bis 1 cm langen rhombischen Prismen ab, die allerdings, wie die Analyse bewies, nicht genügend rein waren. Die die Hauptmenge des neuen Körpers enthaltende Mutterlauge wurde in viel Wasser gegossen, und nun schied sich das Acetylaminonaphtochinon in kleinen roten Krystallen ab. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Ligroïn war der Körper rein und bildete feine, orangerote, zu Büscheln verfilzte Nadeln, die sich bei 141° zersetzten. Er löste sich leicht in Essigester und Aceton, weniger leicht in Alkohol und Ligroïn. Von konzentrierter Salssäure oder 60prozentiger Schwefelsäure wurde er nicht gelöst; erst nach viertelstündigem Kochen mit 60prozentiger Schwefelsäure wurde die Acetylgruppe abgespalten und das regenerierte Aminonaphtochinon ging mit tiefroter Farbe in Lösung.

0,1226 g Substanz gaben bei 14,5° und 728 mm 6,9 cm^3 N.

Für $C_{12}H_9O_3N$	berechnet:	gefunden:
	N = 6,51 %	6,33 %.

1-Amino-5,8-Hydronaphtochinonsulfosäure.



Zum Zwecke der Reduktion des Aminonaphtochinons wurde 1 g desselben mit konzentrierter Salzsäure angerührt und mit einer Zinnchlorürlösung versetzt, die in 100 cm^3 Salzsäure von spez. Gew. 1,17 40 g Zinnchlorür enthielt. Die tiefrote Chinonfarbe verschwand und ein hellbräunlich-gefärbtes Reduktionsprodukt schied sich ab. Aber schon nach ganz kurzer Zeit färbte sich die Flüssigkeit wieder dunkel.

Die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig ging noch glatter von statten, aber noch über dem Zink nahm die völlig entfärbte Lösung sehr rasch wieder tiefrote Färbung an.

Ich griff deshalb zum Natriumbisulfit als Reduktionsmittel, da ich hoffen durfte, daß bei der mit seiner Hilfe vorgenommenen Reduktion gleichzeitig eine Sulfogruppe ins Molekül eintreten würde. Der Erfolg bestätigte meine Erwartung.

4 g Aminonaphtochinon wurden mit 150 g einer 20-prozentigen Natriumbisulfitlösung ausgekocht, wobei alles mit gelbbrauner Farbe in Lösung ging. Im Filtrat wurde nach reichlichem Zusatz von Salzsäure das überschüssige Natriumbisulfit durch Verkochen zerstört, worauf sich beim Erkalten das Reduktionsprodukt in grauen Blättchen abschied. Zur Reinigung wurde der Körper in möglichst wenig warmer Natriumsulfitlösung gelöst, die Lösung filtriert und darin durch Verkochen mit viel Salzsäure das überschüssige Sulfit zerstört. Beim Erkalten kam die Sulfosäure in gut ausgebildeten, sehr beständigen grauen Prismen heraus. Sie enthält eine Molekel Krystallwasser und ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und den gewöhnlichen Lösungs-

mitteln, leicht löslich in Alkali, Alkalikarbonat und in neutralen schwefligsauren Alkalien.

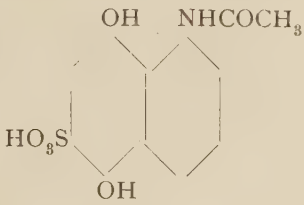
0,1062 g Substanz verloren bei längerem Erhitzen auf 110°
0,0072 g H_2O = 6,78% H_2O

Berechnet für 1 Mol. H_2O:	Gefunden:
0,0070 g = 6,59% H_2O	0,0072 g = 6,78% H_2O.

0,1102 g Substanz gaben bei 15° und 728 mm 5,2 cm^3 N.
0,1854 g Substanz gaben 0,1609 g $BaSO_4$.

Für $C_{10}H_{11}O_6NS$ berechnet:	Gefunden:
N = 5,13%	5,29%
S = 11,72 „	11,92 „

1-Acetylamino-5,8-hydronaphtochinonsulfosäure.



3 g Acetylaminonaphtochinon wurden mit 100 cm^3 einer 20prozentigen Natriumbisulfitlösung gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. Aus dem Filtrat schied sich bei sehr langsamem Erkalten das Natriumsalz von der Sulfosäure des Reduktionsproduktes in weißen Blättchen ab. Da die daraus gewonnene freie Sulfosäure schlecht zu reinigen war, wurde das Natriumsalz zur Analyse verwandt. Es wurde zu diesem Zwecke zweimal aus Wasser umkrystallisiert und bildete schöne silberglänzende Schuppen. Es enthielt 4 Molekel Krystallwasser.

0,1085 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° 0,0201 g H_2O.

Berechnet für 4 Mol. H_2O:	Gefunden:
0,0199 g = 18,41 % H_2O:	0,0201 g = 18,52 % H_2O.

0,1085 g Substanz gaben 0,0190 g Na_2SO_4
0,2116 g Substanz gaben 0,1282 g $BaSO_4$.

Für $C_{12}H_{18}O_{10}NSNa$ berechnet:		Gefunden:
S	= 8,18 %	8,32 %
Na	= 5,88 „	5,67 „

1-Oxy-5,8-Naphtochinon.

2 g reines Aminonaphtochinon wurden in kalter konzentrierter Salzsäure gelöst, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und die Flüssigkeit unter Kühlung mit Eisstückchen ganz allmählich mit einer Lösung von 1,2 g Natriumnitrit in 12 cm^3 Wasser versetzt, bis der Geruch nach salpetriger Säure auch nach viertelstündigem Stehen nicht mehr verschwand. Bis auf einen ganz geringen Teil war nun alles mit hellbrauner Farbe in Lösung gegangen. Die Flüssigkeit wurde bei häufigem Umschütteln zwei Stunden stehen gelassen und dann langsam erwärmt, wobei sich eine reichliche Stickstoffentwicklung wahrnehmen ließ. Sobald sie nachließ, wurde stärker erwärmt und schließlich noch eine Viertelstunde lang gekocht. Hierbei machte sich ein äußerst stechender Geruch bemerkbar, der durchaus an denjenigen frischer Wallnußschalen erinnerte. Der hellbraune Verkochungsrückstand wurde abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet, mit Alkohol ausgekocht und die alkoholische Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft. Beim Erkalten schied sich ein rotbrauner Körper aus, dessen Eigenschaften gut mit den in der Litteratur beschriebenen des 1-Oxy-5,8-naphtochinons oder Juglons übereinstimmten.

Er lösste sich leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform, und die so hergestellten Lösungen färbten die Haut intensiv braun. Er löste sich ferner leicht in verdünntem Alkali und kam daraus auf sofortigen Zusatz von Säuren wieder heraus. Seine Lösung in sehr verdünnter Natronlauge zeigte Purpurfarbe, die bald in Braun überging; in konzentrierter Schwefelsäure löste er sich rot und beim Kochen mit Wasser entwickelte sich ein stechender Geruch.

Bei den, durch die schlechte Ausbeute mitbedingten äußerst geringen mir zur Verfügung stehenden Mengen des unreinen Körpers und bei der schweren Zugänglichkeit des wertvollen Materials in diesem letzten Teil meiner Arbeit konnte ich an eine Herstellung analysenreinen Materials nicht denken und mußte mich deshalb mit diesen qualitativen Nachweisen begnügen.

Zusammenstellung der Resultate.

Das Peridiamin bildet beim Acetylieren geringe Mengen eines Diacetylproduktes, daneben entsteht stets in großer Menge das

μ-Methyl-1,8-naphtimidazol.

Dieses liefert mit Diazobenzolsulfosäure einen relativ beständigen Diazoamidokörper und

beim Nitrieren einen in Alkalien und Alkalikarbonat löslichen Nitrokörper.

Mit Ameisensäure bildet das Peridiamin neben sehr geringen Mengen eines Diformylproduktes das 1,8-Naphtimidazol.

Mit m-Nitro-o-chlorbenzaldehyd und mit p-Nitrobenzaldehyd entstehen symmetrisch konstituierte Kondensationsprodukte, das m-Nitro-o-chlorbenzyliden-1,8-naphtylendiimin und das p-Nitrobenzyliden-1,8-naphtylendiimin.

Mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol entsteht ein Additionsprodukt,

mit Phosgen ein zyklischer Harnstoff,

mit Schwefelkohlenstoff ein zyklischer Sulfoharnstoff des Peridiamins.

Keinen Erfolg hatten Versuche, das Peridiamin

a) mit Benzil zu einem Naphtophenazin,

b) mit Phenanthrenchinon zu einem Phenanthronaphtazin zu kondensieren;

c) es mit Eisenchlorid zu einem Diaminonaphtazin,

d) mit Chromsäure und andern Oxydationsmitteln zu einem Perinaphtochinon zu oxydieren.

Mit Diazobenzolsäure bildet das Peridiamin einen roten Farbstoff, aus dem bei der Reduktion das 1,5,8-Triaminonaphtalin entsteht.

Letzteres liefert mit Ameisensäure das 5-Formylamino-1,8-naphtimidazol und

mit m-Nitrobenzaldehyd das 5-m-Nitrobenzyliden-1,8-m-nitrobenzylidennaphtylendiimin.

Durch Oxydation des 1,5,8-Triaminonaphtalins entsteht das 1-Amino-5,8-naphtochinon, das sich

mit Natriumbisulfit zu der Sulfosäure des 1-Amino-5,8-hydronaphtochinons reduzieren läßt.

Mit Essigsäureanhydrid bildet das 1-Amino-5,8-naphtochinon ein Acetylderivat, das

bei Behandlung mit Natriumbisulfit in die Sulfosäure des 1-Acetylamino-5,8-hydronaphtochinons übergeht.

Vita.

In Lübeck am 2. Mai 1876 als Sohn des Beamten der Lübecker Bahnen Heinrich Stülcken geboren, evangelischer Konfession, besuchte ich das Gymnasium meiner Vaterstadt bis Ostern 1892, zu welchem Zeitpunkte ich es verließ, um Apotheker zu werden. Nach sechs praktischen Jahren, die ich in Lübeck, Altenburg und Weimar verbrachte, und während welcher Zeit ich das erste pharmazeutische Examen Ostern 1895 in Lübeck ablegte, ging ich zum Studium nach Kiel und bestand dort im Dezember 1899 das pharmazeutische Staatsexamen. Darauf wandte ich mich an derselben Universität dem Studium der Chemie zu, legte im März 1901 das Verbandsexamen ab und ging nach einem weiteren dort zugebrachten Semester im Oktober desselben Jahres nach Altona, um daselbst meiner Militärpflicht zu genügen. Im Oktober 1902 bezog ich die Universität Basel und vollendete hier meine Studien. Ich arbeitete in den Laboratorien der Herren Professoren H. Biltz, Claisen, Hagenbach-Bischoff, Nietzki und hörte die Vorlesungen der Herren Professoren H. Biltz, Claisen, Falck, A. Fischer, Hagenbach-Bischoff, Kahlbaum, Karstens, Lenard, Nietzki, Reinke, Rügheimer, Rupe.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium Abt. II, der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern

Herrn Prof. Dr. R. Nietzki,

auf dessen Veranlassung diese Untersuchungen unternommen wurden, sowie

Herrn Prof. Dr. H. Rupe

meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für die mir dabei bewiesene Aufmerksamkeit und Unterstützung.